



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000055027	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/012179	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28.10.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30.10.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J37/16, B01J31/18, B01J31/30, C07F15/04, C07C253/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 2 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 20.08.2005	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.11.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Klaes, D Tel. +49 89 2399-7335 	

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt*):

Beschreibung, Seiten

1-21 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-9 eingegangen am 05.10.2005 mit Schreiben vom 04.10.2005

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012179

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 2, 6 |
| | Nein: Ansprüche 1, 3-5, 7-9 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche |
| | Nein: Ansprüche 1-9 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-9 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Bescheides

Beschreibung: S. 1-21, wie ursprünglich eingereicht
Ansprüche 1-9, eingereicht am 5.10.2005

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf die im Recherchenbericht zitierten Dokumente verwiesen. Ihre Numerierung orientiert sich an ihrer Reihenfolge darin.

D2 beschreibt die Darstellung von phosphorhaltigen Ni(0)-Komplexen und ihre Anwendung in Hydrocyanierungen von Vinylarenen. Die Darstellung der Komplexe erfolgt ausgehend von $\text{NiBr}_2(\text{THF})$ oder $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ in THF durch Reduktion mit Zn-Pulver in Gegenwart des Phosphorliganden und des Vinylarens (S. 9879, Spalte 1, Abschnitt 4; 2. Spalte, Abschnitt 3-5). Das Vinylaren wird hierbei direkt in den Komplex eingebaut. $\text{NiBr}_2(\text{THF})$ und $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ kann man als "Nickelquellen, die Nickelbromid oder Nickeliodid enthalten" bezeichnen. Als Liganden werden **bidentate Phosphinite** verwendet (S. 9879, Spalte 1, 2. Abschnitt). Die Hydrocyanierung der erhaltenen Komplexe wird in Tabelle 5 beschrieben.

Daher sind die Ansprüche 1, 3-5 und 7-9 nicht neu über D2 (Art. 33 (2) PCT).

D1 beschreibt die Darstellung von Ni(0)-Phosphorligand-Komplexen durch Reduktion einer Nickel (II)-Quelle mit Zink oder Cadmium (Spalte 1, Z. 51-57). Als Nickelquelle eignen sich Nickelbromid oder Nickeliodid (Spalte 2, Z. 8-10). Als Liganden werden **monodentate Phosphite eingesetzt**. Als Lösungsmittel wird beispielsweise Adiponitril verwendet. Die Verwendung der erhaltenen Mischungen als Katalysatoren in Hydrocyanierungsreaktionen ist bekannt (Spalte 1, Z. 35-36).

D5 beschreibt die Darstellung von Ni(0)-Komplexen, die Phosphitliganden tragen ausgehend

durch Reduktion von NiBr_2 mit Ethylaluminium in Cyclohexan (Beispiel 1). Als Liganden fungieren **monodentate Phosphite und Phosphine**.

Durch Beschränkung der Phosphorliganden wurde Neuheit über D1 und D3-D5 hergestellt (Art. 33 (3) PCT).

D1 und D5 beinhalten jedoch Liganden, die in der näheren Spezifizierung der Beschreibung auf S. 4, Z. 34-36 beinhaltet sind. Diese umfaßt mono-oder bidentate Phosphine, Phosphite, Phosphinite und Phosphonite. Monodentate Phosphite und Phosphine wurden im neuen Anspruch 1 gestrichen um Neuheit herzustellen. Jedoch gibt es in der Beschreibung keinen Hinweis darauf, dass diese Liganden ungünstiger als die noch beanspruchten sind. Die in der Tabelle A des Schreibens des Anmelders vom 20.8.2005 zusammengestellten "Vergleichsbeispiele" sind nicht aussagekräftig. Es wurde jeweils mehr als ein Parameter (Ligand, Reaktionszeit, Temperatur, Lösungsmittel, Reduktionsmittel) geändert. Daher kann aus der Tabelle nicht abgeleitet werden, dass die höheren Ausbeuten durch den Phosphorliganden verursacht werden. Zudem handelt es sich bei D1 und D5 um alte Patentschriften. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die höheren Ausbeuten gemäss der Anmeldung durch die im Laufe der Jahre verbesserten Schutzgastechiken verursacht werden.

Selbst wenn die Vergleichsbeispiele aussagekräftig wären, könnte die Lehre der Beispiele, die sich nur auf einen einzigen Liganden beziehen, nicht auf die gesamte Breite der in Anspruch 1 beinhalteten Liganden übertragen werden.

Daher sind die Ansprüche 1-4, 6, 8 und 9 nicht erfinderisch über D1 und die Ansprüche 1-3, 5, 6, 7 und 8 nicht über D5 (Art. 33 (3) PCT).

Die Ansprüche 1-11 sind gewerblich anwendbar (Art. 33 (4) PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Die Änderung von Anspruch 7 ist nicht im Einklang mit Arts. 19 (2) und 34 (2) PCT. Gemäss

Hauptanspruch 1 und den Beispielen wird die Reduktion in Gegenwart des Phosphorliganden durchgeführt und dieser nicht erst als letzter Schritt zur Reaktionslösung gegeben.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der ursprüngliche Anspruch 9 ist nicht klar, da die Zugabe des Liganden nicht beschrieben wird. Daher fehlt ein wesentliches Merkmal des Prozesses (Art. 6 PCT).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, dadurch gekennzeichnet, dass eine Nickel(II)-Quelle, die Nickelbromid, Nickeliodid oder Mischungen davon enthält, in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden ausgewählt aus der Gruppe mono- oder bidentate Phosphonite, bidentate Phosphite, bidentate Phosphine und mono- oder bidentate Phosphinite reduziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem Lösemittel durchgeführt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des phosphorhaltigen Liganden in dem Lösemittel 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metalle, die elektropositiver als Nickel sind, verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metallalkyle, elektrischer Strom, komplexe Hydride oder Wasserstoff verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand aus einer Ligandlösung stammt, die als Katalysatorlösung bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:
- (I) Herstellung einer Lösung oder Suspension aus Nickelbromid, Nickeliodid oder einer Mischung davon in einem Lösemittel unter Inertgas,
- (II) Rühren der aus Verfahrensschritt (I) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Vorkomplexierungstemperatur von 20 bis 120 °C und einem Vorkomplexierungszeitraum von 1 Minute bis 24 Stunden,

23

- (III) Zugabe mindestens eines Reduktionsmittels zu der aus Verfahrensschritt (II) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Zugabetemperatur von 20 bis 120 °C,
- 5 (IV) Rühren der aus Verfahrensschritt (III) Suspension oder Lösung für einen Umsetzungszeitraum von 20 Minuten bis 24 Stunden bei einer Umsetzungstemperatur von 20 bis 120 °C und
- (V) Chelatlösung versetzt.
- 10 8. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplex enthaltende Mischung, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 7.
- 15 9. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 8 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.

We claim:

1. A process for preparing a nickel(0)-phosphorus ligand complex containing at least one nickel(0) central atom and at least one phosphorus ligand, which
5 comprises reducing a nickel(II) source comprising nickel bromide, nickel iodide or mixtures thereof in the presence of at least one phosphorus ligand selected from the group of mono- or bidentate phosphonites, bidentate phosphites, bidentate phosphines and mono- or bidentate phosphinites.
- 10 2. The process according to claim 1, which is carried out in a solvent which is selected from the group consisting of organic nitriles, aromatic or aliphatic hydrocarbons and mixtures thereof.
- 15 3. The process according to claim 1 or 2, wherein the concentration of the phosphorus ligand in the solvent is from 1 to 90% by weight, based on the solution.
- 20 4. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the reducing agents used are metals which are more electropositive than nickel.
5. The process according to any of claims 1 to 3, wherein the reducing agents used are metal alkyls, electrical current, complex hydrides and hydrogen.
- 25 6. The process according to any of claims 1 to 5, wherein the phosphorus ligand stems from a ligand solution which has already been used as a catalyst solution in hydrocyanation reactions.
- 30 7. The process according to any of claims 1 to 6, which comprises the following process steps:
 - (I) preparing a solution or suspension of nickel bromide, nickel iodide or a mixture thereof in a solvent under inert gas,
 - 35 (II) stirring the solution or suspension stemming from process step (I) at a precomplexation temperature of from 20 to 120°C and for a precomplexation period of from 1 minute to 24 hours,
 - (III) adding at least one reducing agent to the solution or suspension stemming from process step (II) at an addition temperature of from 20 to 120°C.

- (IV) stirring the suspension or solution from process step (III) for a reaction period of from 20 minutes to 24 hours at a reaction temperature of from 20 to 120°C and
- 5 (V) admixing chelate solution,
- 8. A mixture comprising a nickel(0)-phosphorus ligand complex, obtainable by a process according to any of claims 1 to 7.
- 10 9. The use of the mixtures comprising nickel(0)-phosphorus ligand complexes according to claim 8 in the hydrocyanation and isomerization of alkenes and in the hydrocyanation and isomerization of unsaturated nitriles.